

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-310380

(43)Date of publication of application : 04.11.1994

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

(21)Application number : 05-093458

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 21.04.1993

(72)Inventor : AMANO KIMISUKE

ISHIKAWA HITOSHI

KOBAYASHI ATSUSHI

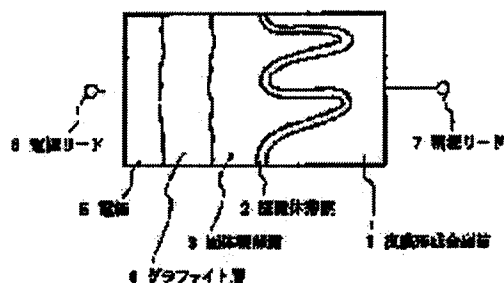
SATO MASA HARU

## (54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a solid electrolytic capacitor which is excellent in high frequency characteristics and reliability and high in capacity by a method wherein reactive mixture which contains aniline, proton acid, and oxidizing agent is introduced onto a surface oxide film as it is kept in an unreacted state and then made to start reacting to polymerize aniline by oxidization for the formation of solid electrolyte.

**CONSTITUTION:** A cylindrical tantalum fine powder sintered pellet 1 is anodized in a phosphoric acid water solution of concentration 0.05wt.% cleaned, and dried up. On the other hand, para-toluenesulfonic acid, aniline, and ammonium bichromate are introduced into a mixed solvent of water/ethanol (ethanol ratio 10 to 80%) to prepare a mixed reactive solution, and it is kept at a temperature of -5°C or below. The tantalum pellet 1 is dipped into a mixed solution, impregnated with reactive solution, taken out of the mixed solution, and kept at a temperature of 0°C or above to enable a polymerization reaction to take place for the formation of black polyaniline 3 on a dielectric film 2. Thereafter, the tantalum pellet 1 is cleaned with para-toluenesulfonic acid-loaded water/ ethanol solution and dried up.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2725553

[Date of registration] 05.12.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2725553号

(45)発行日 平成10年(1998) 3月11日

(24)登録日 平成9年(1997)12月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 G 9/028

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 G 9/02

技術表示箇所

3 3 1 H

請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-93458

(22)出願日 平成5年(1993)4月21日

(65)公開番号 特開平6-310380

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

(73)特許権者 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 天野 公輔

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(72)発明者 石川 仁志

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(72)発明者 小林 淳

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

審査官 大澤 孝次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 皮膜形成金属の表面酸化皮膜を誘電体とし、ポリアニリンを固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、

アニリン、プロトン酸及び酸化剤を含む混合物を未反応のまま、前記表面酸化皮膜上へ導入し、しかる後に反応を開始させてアニリンを酸化重合せしめることにより前記固体電解質を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 アニリン、プロトン酸及び酸化剤を含む水と、水と相溶する有機溶媒の混合溶液の調製及びこの混合溶液のコンデンサ表面酸化被膜上への導入を-5℃以下で行い、しかる後に昇温して0℃以上の温度でアニリンを酸化重合せしめることにより固体電解質となるポリアニリンを形成することを特徴とする請求項1記載の

固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 水と有機溶媒の混合溶媒において有機溶媒の比率が10～85%であることを特徴とする請求項2記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項4】 酸化反応触媒の表面酸化皮膜への導入と、アニリン、プロトン酸及び過酸化水素を含む混合物の表面酸化皮膜への導入を前後して行い、アニリンを酸化重合せしめることにより固体電解質となるポリアニリンを形成することを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項5】 酸化反応触媒が $\text{Fe}^{2+}$ 塩であることを特徴とする請求項4記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリアニリンを固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法に関し、特に高導電性、高信頼性のポリアニリンを化学酸化で容易に形成し固体電解質とする、高周波特性及び耐熱性に優れ容量出現率の高い固体電解コンデンサの製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】科学技術の進歩に伴って電子機器の小型化及び信頼性の向上が求められている。コンデンサに関しても高周波数域まで良好な特性を有し、しかも信頼性にすぐれ小型大容量の固体電解コンデンサの開発が望まれている。

【0003】通常固体電解コンデンサは、タンタルあるいはアルミニウムなどの皮膜形成金属の多孔質形成体を第1の電極（陽極）、その表面酸化皮膜を誘電体、その上に形成される固体電解質を第2の電極（陰極）の一部とする構造を有している。固体電解質は多孔質形成体内部の誘電体全面と電極リード間を電気的に接続する役割を果たしているため、この観点から、導電率の高い物質が好ましい。一方、固体電解質には誘電体皮膜の欠陥に起因する電氣的短絡を修復する機能も必要とされる。その結果、高導電率であるが、誘電体修復機能のない金属は固体電解質として使用できず、短絡電流による熱などで絶縁体に移転する二酸化マンガ、有機化合物のTCNQ錯塩等が用いられてきた。また、最近ではポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン等の導電性高分子を固体電解質とする電解コンデンサが提案され、中でもポリピロールを固体電解質とする電解コンデンサは一分実用化されている。

【0004】ポリアニリンを固体電解質とするコンデンサに関してもいくつかの提案がなされている。特開昭62-29124号公報にルコエメラルディンポリアニリンを固体電解質とする電解コンデンサが開示されている。また、特開昭64-24410号公報に、モノマーを液相で導入した後、有機酸またはその塩を共存させた酸化剤の溶液を導入して固体電解質となるポリアニリンを形成する電解コンデンサの製造方法が提案されている。更に、本発明者らはポリピロールと同等の導電率を示し、しかもポリピロールに比べ経時安定性がより優れているエメラルディンポリアニリンの製造方法を開発し、これを電解コンデンサの固体電解質に利用できることを実証している（特願平04-336862号明細書）。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ポリアニリンが三つの酸化状態をもっていることは、マックダイアミッドらの詳細な研究によって明らかにされており（シンセティックメタルズ、(Synthetic Metals)、41-43巻、715頁、1991年）、酸化される程度の順にそれぞれパーグラニン、エメラルディン及び

ルコエメラルディンと呼ばれている。ドーピング（プロトン酸処理）によって高い導電性が発現されるのがエメラルディンポリアニリンであることは現在一般的に認知されている。しかしながら、特開昭62-29124号公報に開示されているのはルコエメラルディン状態のポリアニリンを固体電解質とする電解コンデンサである。ルコエメラルディンはドーピングされても高い導電性が発現されないため、これを固体電解質とする電解コンデンサは十分な特性が得られないと考えられる。また、特開昭64-24410号公報において、固体電解質となるポリアニリンの形成は、酸化皮膜上にアニリン、プロトン酸及び酸化剤を順次導入した後、重合して行われる。しかし、ポリアニリンには三つの酸化状態があり、この方法で固体電解質を形成する場合、ポリアニリンが十分酸化されず、あるいは過酸化されてその導電率を最大限に引き出されない恐れがあり、固体電解質の最適形成条件のコントロールが困難である。

【0006】本発明の課題は、上記問題点を解決しポリアニリンを固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、高導電性、高信頼性のポリアニリンを化学酸化により容易に形成し固体電解質とする、高周波特性及び耐熱性に優れ容量出現率の高い固体電解コンデンサの製造方法を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは電解コンデンサの酸化皮膜表面に固体電解質を形成する方法を種々検討した。その中で、アニリン、プロトン酸及び酸化剤を含む反応混合物を未反応のまま、表面酸化皮膜上へ導入し、しかる後に反応を開始させてアニリンを酸化重合せしめることにより固体電解質となるポリアニリンを形成する、という電解コンデンサの製造方法の可能性を詳細に検討を行った。その結果、このように製造した固体電解コンデンサは高周波特性及び信頼性に特に優れ容量出現率も高いことを見いだした本発明に至った。

【0008】具体的には、本発明は、皮膜形成金属の表面酸化皮膜を誘電体としポリアニリンを固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、アニリン、プロトン酸及び酸化剤を含む水と、水と相溶する有機溶媒の混合溶液の調製及びこの混合溶液の前記表面酸化皮膜上への導入を-5℃以下で行い、しかる後に昇温して0℃以上の温度でアニリンを酸化重合せしめることにより前記固体電解質を形成するとを特徴とする固体電解コンデンサ製造方法である。

【0009】上記有機溶媒は水と相溶し融点が-30℃以下であることが好ましい。従来の溶媒である水の代わりに、このような混合溶媒を用いることにより反応系の温度を-5℃以下に制御することができ、アニリン重合の速度を制御することが可能となる。重合温度が低いほど、重合速度が制御される。より低い温度で重合を行うためには融点の低い有機溶媒を用いたほうが効果的であ

る。また、上記水と有機溶媒の混合溶媒における有機溶媒の比率は10～85%であることが好ましい。有機溶媒の比率が10%以下では、重合温度を有効に制御できず、また85%以上では、得られたポリアニリンの導電率が低下する原因となる。

【0010】有機溶媒のうち特に好ましいものを具体的に例示すると、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン等が挙げられる。

【0011】また、本発明は、皮膜形成金属の表面酸化皮膜を誘電体としポリアニリンを固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、酸化反応触媒の表面酸化皮膜への導入と、アニリン、プロトン酸及び過酸化水素を含む混合物の表面酸化被膜への導入を行いアニリンを酸化重合せしめることにより固体電解質となるポリアニリンを形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法である。

【0012】上記酸化反応触媒は $\text{Fe}^{2+}$ 塩であることが特に好ましい。

【0013】本発明で用いるプロトン酸は特に限定されないが、熱安定性にすぐれたポリアニリンを得るためには芳香族スルホン酸化合物が好ましい。例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、1、5-ナフタレンジスルホン酸、1、6-ナフタレンジスルホン酸、2、6-ナフタレンジスルホン酸、アントラキノ-1、5-ジスルホン酸、アントラキノ-2、6-ジスルホン酸、アントラキノ-2-スルホン酸等、あるいはそれらの誘導体である。

【0014】本発明の請求項2～3において、酸化剤は特に限定されないが、アニリンを酸化する過程において、電子受容後の酸化剤から生成する副生物の $\text{pK}_\text{a}$ 値（ $\text{K}$ は電離定数であり、 $\text{pK} = -\log \text{K}$ ）がプロトン酸の $\text{pK}_\text{a}$ 値以上である条件を満たされるような酸化剤が好ましい。例えば、過酸化水素、マンガン酸カリウム、マンガン酸ナトリウム、マンガン酸アンモニウム、二クロム酸カリウム、二クロム酸ナトリウム、二クロム酸アンモニウム、芳香族スルホン酸第二鉄、芳香族スルホン酸第二銅、酸化鉛等が使用できる。

【0015】本発明において皮膜形成金属とは、タンタル、アルミニウム、ニオブ、チタン、ジルコニウム、マグネシウム、ケイ素などであり、圧延箔、微粉焼結物、及び圧延箔のエッチング物などの形態で用いることができる。

【0016】本発明の製造方法では、皮膜形成金属の酸化皮膜表面にポリアニリンを形成した後、水、あるいは他の適当な有機溶媒により洗浄し、導電性に寄与しない酸化剤及び低分子量のポリアニリンを取り除く。本発明において酸化剤及び低分子量ポリアニリンを取り除く方法は特に限定されず、清浄の他に蒸発等によっても可能である。本発明では酸化剤及び低分子量ポリアニリンは

完全に除去する必要はないが、残留する酸化剤及び低分子量ポリアニリンが少ないほどコンデンサを組み立てた場合の高周波数特性と耐熱性が向上する。酸化剤及び低分子量ポリアニリンを取り除いた後に、更にプロトン酸溶液で所定の時間内で処理（ドーピング）し固体電解質となるポリアニリンの導電率を高める。その後、乾燥を行い通常の方法で引き出し電極を設けてコンデンサに組み上げる。また、前記重合操作及び組上げの各工程を繰り返し行うこともできる。

【0017】

【作用】本発明はアニリン、プロトン酸及び酸化剤を含む反応混合物を実質上未反応のまま、多孔質誘電体の細孔内部まで十分に導入することができ、以下の効果がある。

①アニリン、プロトン酸及び酸化剤が最適化した組成で配合されているので、誘電体表面に高導電性、高信頼性のポリアニリンが容易に形成される。

②固体電解質となるポリアニリンを高い被覆率で酸化皮膜表面に形成することができる。

③このように形成されるポリアニリンが高温においても酸化皮膜表面から剥離することはなく電解コンデンサの信頼性が極めて高い。

【0018】以上述べたように、本発明によるコンデンサは高周波数領域まで良好な特性を有し、しかも耐熱性に優れた固体電解コンデンサである。

【0019】

【実施例】図1は本発明実施例により制作される固体電解コンデンサの断面構造を模式的に示す図である。陽極となる金属箔1の表面にエッチングを施し、ミクロな細孔を多数形成してその表面積を大きくする。この表面の細孔壁面に沿って金属酸化物の誘電体薄膜2を形成する。この誘電体薄膜2の表面に本発明の主題である固体電解質、ポリアニリンの層3をその細孔の奥深くまでは入り込むように形成する。この固体電解質の層3の反対側に陰極となる金属の電極を5を取り付ける。電極5とポリアニリンの層3との間には接触を良好に保持するためにグラファイト層4を用いることもできる。電極リード6および7が取り付けられる。

【0020】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0021】（実施例1）直径2mm、高さ1.5mm、粉末CV（容量と化成電圧の積）20000の円柱状のタンタル微粉末焼結体ペレットを0.05wt%リン酸水溶液中で100Vで陽極酸化し、洗浄及び乾燥した。一方、水/エタノール（体積比30：70）の混合溶媒にパラトルエンスルホン酸、アニリン及び二クロム酸アンモニウムを9：3：1のモル比でアニリン濃度が5wt%となるように、攪拌しながら順次仕込混合反応溶液を作成して温度を-40℃までに下げた。タンタル

ペレットを上記混合溶液に30秒浸漬し反応溶液を充填してから取り出して室温で30分間保持して重合を行ったところ、黒色のポリアニリンが誘電体表面に形成できた。その後、室温において0.5Mパラトルエンスルホン酸の水/エタノール(50:50)溶液で洗浄、乾燥した。

【0022】上記反応液の充填、重合、洗浄及び乾燥を3回繰り返した後、銀ペーストを付け陰極リードを引き出しエポキシ樹脂で封止してコンデンサを完成した。

【0023】(比較例1)実施例1のパラトルエンスルホン酸、アニリン及びニクロム酸アンモニウムの混合溶液を0℃で調製した。この溶液は調製した5分後に完全に黒色に変化しアニリンの重合が起こっていた。この溶液を用いて実施例1のエッチングして酸化皮膜を形成したタンタルペレットを用いて実施例1と同様な方法でコンデンサを作製した。

(比較例2)実施例1のパラトルエンスルホン酸、アニリン及びニクロム酸アンモニウムの混合溶液に使用した水/エタノール(体積比30:70)の混合溶媒に代えてエタノールを溶媒に用いた。そのほかは実施例1と同様な方法でコンデンサを作製した。

【0024】(比較例3)実施例1のパラトルエンスルホン酸、アニリン及びニクロム酸アンモニウムの混合溶液に使用した水/エタノール(体積比30:70)の混合溶媒に代えて混合比が5:95の水/エタノールの混合溶媒を用いた。この混合溶媒を-40℃に冷やしたところ、凝固現象が起こり混合溶液の調製ができなかった。

【0025】(実施例2)実施例1のエッチングして酸化皮膜を形成したタンタルペレットを用いて、実施例1のエタノールに代えてアセトンを用いた。それ以外は実施例1と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0026】(実施例3)実施例1のエッチングして酸化皮膜を形成したタンタルペレットを用いて、実施例1のパラトルエンスルホン酸に代えてブチルナフタレンスルホン酸を使った。それ以外は実施例1と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0027】(実施例4)エッチングによって表面積をほぼ20倍に拡大した膜厚200μm、1×0.5cm<sup>2</sup>のアルミニウム箔を0.1%ほう酸アンモニウム水溶液中で120Vで陽極酸化し、洗浄及び乾燥した。その後、実施例1と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0028】(実施例5)ペレットには実施例1の陽極酸化した酸化皮膜を形成したタンタルペレットを使用した。まず室温で、アニリ

ン、過酸化水素及びパラトルエンスルホン酸のモル比が1:1:3で、アニリンの濃度が7wt%となる水溶液にこのペレットを30秒浸漬してから取り出した。30分後に、前記ペレットを0.05wt%のパラトルエンスルホン酸鉄(Fe(TSA)<sub>2</sub>)水溶液に30秒浸漬してから取り出して空気中でさらに30分間保持して重合を行った。その後、0.5Mパラトルエンスルホン酸の水/エタノール(50:50)溶液で洗浄、乾燥した。

【0029】上記反応液の充填、酸化触媒溶液の導入、重合、洗浄及び乾燥を計5回繰り返した後、銀ペーストを付け陰極リードを引き出しエポキシ樹脂で封止してコンデンサを完成した。

【0030】(実施例6)実施例1のエッチングして酸化皮膜を形成したタンタルペレットを用いて、実施例5のパラトルエンスルホン酸に代えてオクチルベンゼンスルホン酸をプロトン酸に使用した。これ以外は実施例5と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0031】(実施例7)実施例1の陽極酸化した酸化皮膜を形成したタンタルペレットを用いて、実施例5のパラトルエンスルホン酸に代えてブチルナフタレンスルホン酸を使った。それ以外は実施例5と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0032】(実施例8)実施例1の陽極酸化した酸化皮膜を形成したタンタルペレットを用いて、実施例5のパラトルエンスルホン酸鉄に代えて塩化鉄を用いた。これ以外は実施例5と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0033】(実施例9)実施例5において、重合反応溶液と酸化触媒溶液にタンタルペレットを浸漬する順番を換えて、まず酸化触媒溶液に浸漬した後、重合反応溶液を充填した。それ以外は実施例5と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0034】(実施例10)実施例4のエッチングして酸化皮膜を形成したアルミニウム箔を用いて、実施例5と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0035】(実施例11)実施例1の陽極酸化した酸化皮膜を形成したタンタルペレットを用いて、実施例5のパラトルエンスルホン酸鉄に代えてパラトルエンスルホン酸銅を用いた。それ以外は実施例5と同様な方法でアニリンの重合、洗浄、及び乾燥を繰り返し、リードを引き出してコンデンサを完成させた。

【0036】実施例1～11及び比較例1～3について

て、得られたコンデンサの製造直後、及び125℃で500時間保持した後の容量出現率（C/C<sub>0</sub>、電解質溶液中における容量をC<sub>0</sub>とする）、漏れ電流（LC）及び100kHzでの等価直列抵抗（ESR）を表1に示す。表1からわかるように、本発明によるコンデンサは

高周波数での等価直列抵抗が小さく、125℃の高温下でも特性の低下がほとんどなく耐熱性にも優れたものであった。

【0037】

【表1】

容量出現率（C/C<sub>0</sub>）、漏れ電流（LC、85Vでの測定値）及び100kHzでの等価直列抵抗（ESR）

		C/C <sub>0</sub> (%)	LC (nA)	ESR (mohm)
実施例 1	製造直後	91	105	113
	熱処理後	88	111	124
比較例 1	製造直後	26	108	2.8X10 <sup>5</sup>
	熱処理後	--	--	--
比較例 2	製造直後	61	118	8.3X10 <sup>4</sup>
	熱処理後	--	--	--
実施例 2	製造直後	88	122	133
	熱処理後	84	107	141
実施例 3	製造直後	81	97	172
	熱処理後	76	88	180
実施例 4	製造直後	96	213	108
	熱処理後	92	187	129
実施例 5	製造直後	97	87	103
	熱処理後	93	80	111
実施例 6	製造直後	95	72	132
	熱処理後	91	68	141
実施例 7	製造直後	86	78	152
	熱処理後	83	67	164
実施例 8	製造直後	96	121	98
	熱処理後	94	98	108
実施例 9	製造直後	98	89	110
	熱処理後	97	91	121
実施例 10	製造直後	105	251	84
	熱処理後	97	243	91
実施例 11	製造直後	71	131	481
	熱処理後	63	101	523

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、アニリ

ン、プロトン酸及び酸化剤を含む反応混合物を実質上未反応のまま、電解コンデンサの多孔質誘電体の細孔内部まで十分に導入し、高導電性、高信頼性のポリアニリンを化学酸化により容易に形成し固体電解質とする、高周波特性及び耐熱性に優れ容量出現率の高い固体電解コンデンサの製造方法を提供するものであり、その効果は大きい。

【図面の簡単な説明】

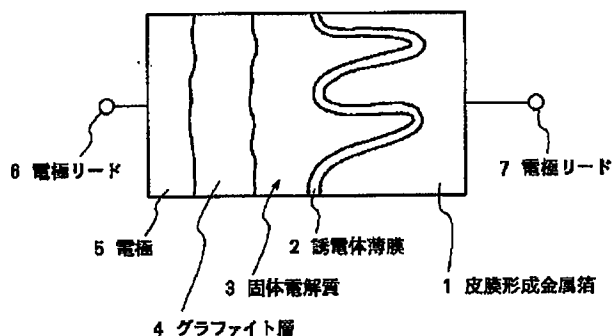
【図1】本発明の実施例により制作される固体電解コン

デンサの断面構造を模式的に示す図である。

【符号の説明】

- 1 皮膜形成金属箔
- 2 誘電体薄膜
- 3 固体電解質であるポリアニリンの層
- 4 グラファイト層
- 5 電極
- 6、7 電極リード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 正春

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(56)参考文献

特開 平4-245613 (JP, A)

特開 昭64-24410 (JP, A)